

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

20 AVR. 1999

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Destinataire:

FABRE, Madeleine-France
Rhodia Services
25 quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 09 avril 1999 (09.04.99)		INFORMATION IMPORTANTE	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97085			
Demande internationale no PCT/FR98/01682	Date du dépôt international (jour/mois/année) 29 juillet 1998 (29.07.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 30 juillet 1997 (30.07.97)	
Déposant RHODIA CHIMIE etc			

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, US, VN

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AL, AM, AZ, BA, BB, BY, CU, EE, GE, HU, ID, IS, KG, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MX, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, YU

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Sean Taylor
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 09 avril 1999 (09.04.99)	
Demande internationale no PCT/FR98/01682	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97085
Date du dépôt international (jour/mois/année) 29 juillet 1998 (29.07.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 30 juillet 1997 (30.07.97)
Déposant BERNARD, Jean-Marie	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

25 février 1999 (25.02.99)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

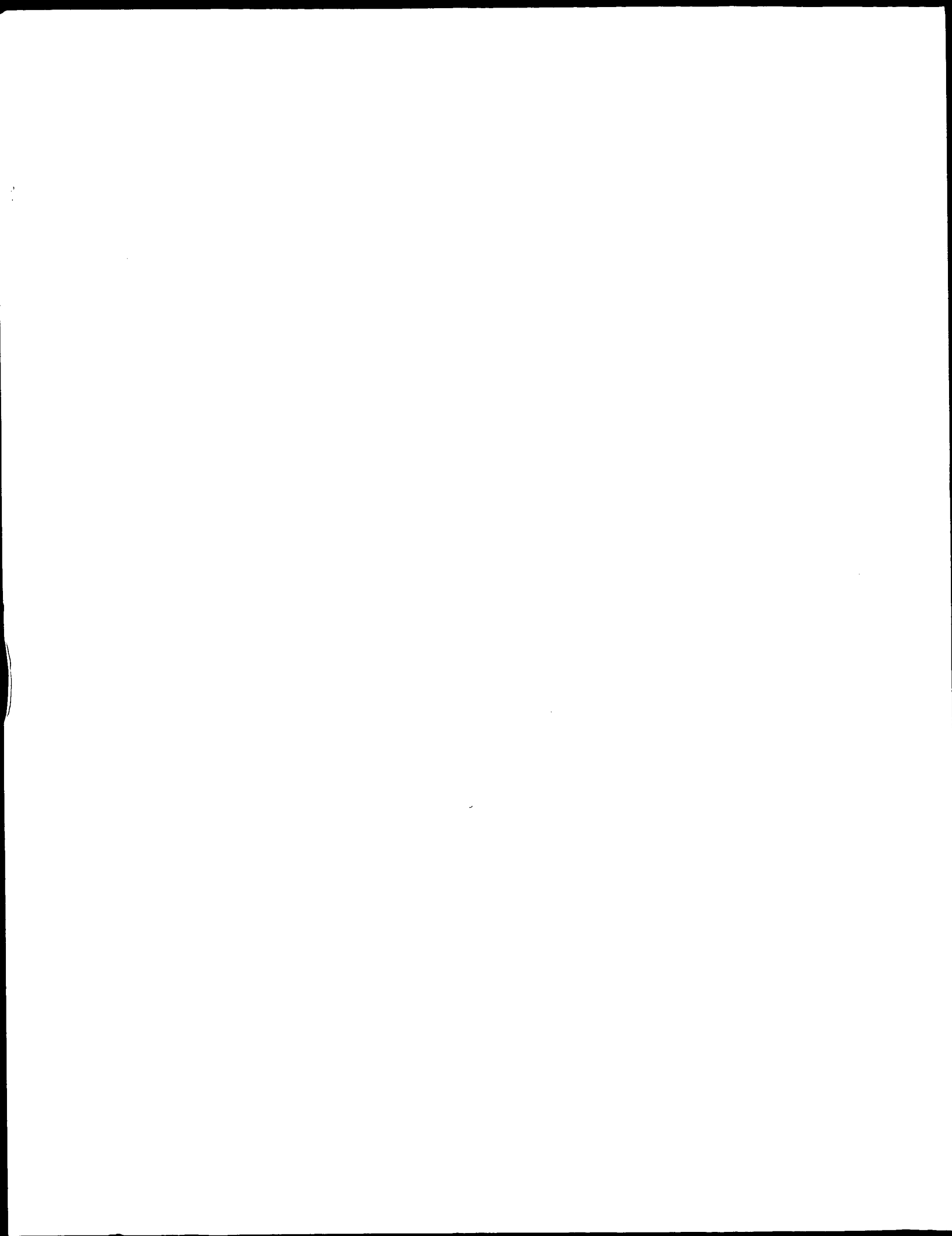
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Sean Taylor

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

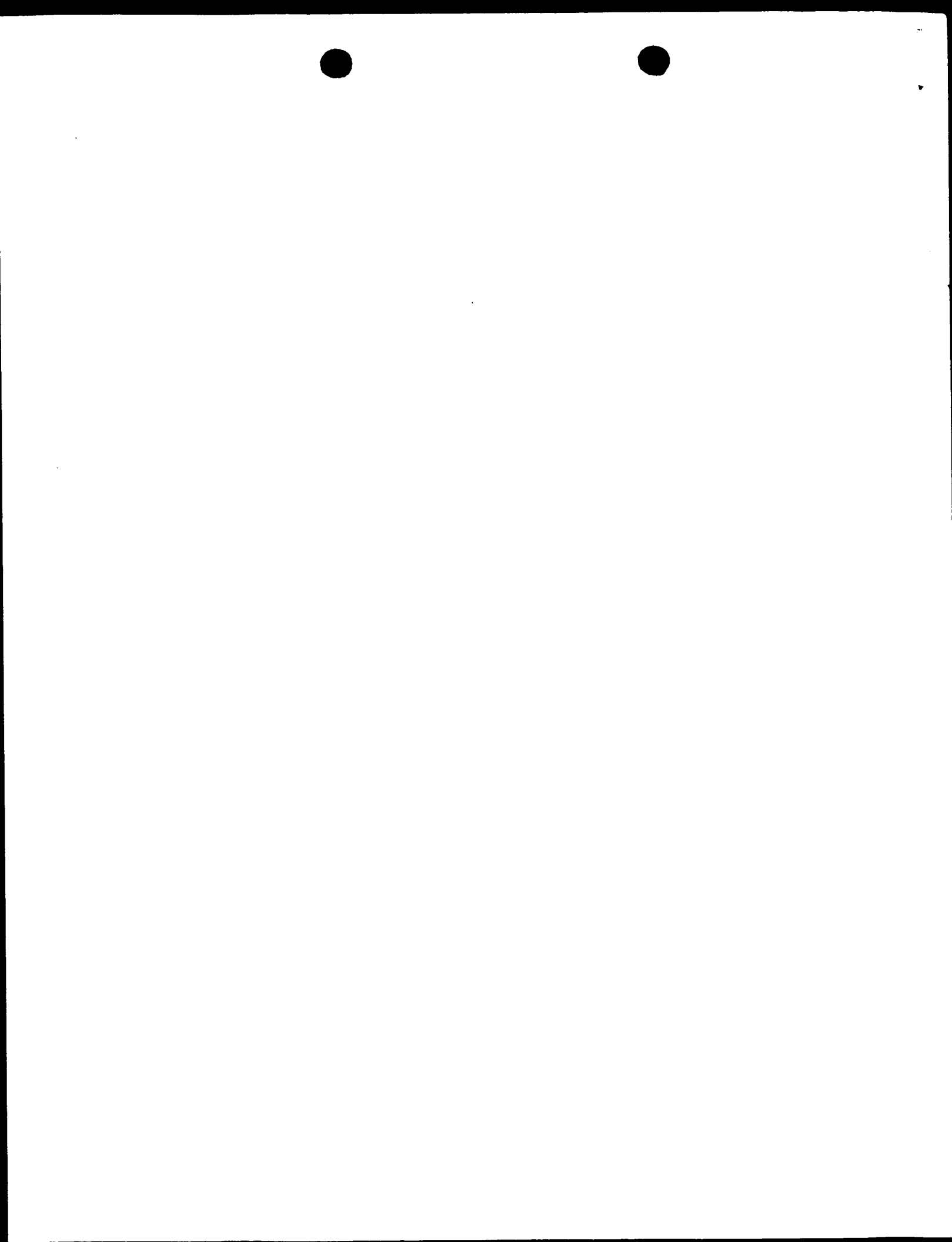
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R 97085	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/01682	International filing date (<i>day/month/year</i>) 29 July 1998 (29.07.1998)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 30 July 1997 (30.07.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/80		
Applicant RHODIA CHIMIE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 25 February 1999 (25.02.1999)	Date of completion of this report 29 September 1999 (29.09.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/01682

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-17, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-26, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____
☐ the claims, Nos. _____
☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 98/01682

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	5, 6, 21, 22	YES
	Claims	1-4, 7-20, 23-26	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-26	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The following documents are referred to herein:

D1: EP-A-056167

D2: EP-A-680984

1. D1 describes a prepolymer prepared from known partially masked polyisocyanates and compounds having a carboxylic function and a function capable of reacting with the free isocyanate (p-hydroxybenzoic acid). The simultaneous presence of two different functional groupings in the prepolymer molecule, namely a carboxylic grouping and a masked isocyanate, renders the prepolymer particularly suitable for use in powder paints (claims 1 and 2, page 8, line 25 to page 9, line 40 and page 11, line 19).

The applicant's attention is also drawn to D2, which describes a masked isocyanate composition comprising a carboxylic function and at least one masking agent (claims 1, 5, 10, 14).

Therefore, **the subject matter of claims 1-4, 7-20 and 23-26 is not novel** (PCT Article 33(2)).

None of the documents cited describes an at least partially masked isocyanate composition, wherein the ratio between the carboxylic and isocyanate functions is no lower than 5 % and no higher than 9/10, and the masked mixture from which the composition is prepared is produced from monomers having at least one aliphatic function that is neither secondary nor tertiary, and at least one third of the masked NCO functions.

Therefore, **the subject matter of claims 5, 6, 21 and 22 is novel** (PCT Article 33(2)).

2. Given the objections raised above in relation to the lack of novelty, it is not clear at this stage what objective problem has been unexpectedly solved by the content of the remaining claims.

No inventive step can be acknowledged for the subject matter of claims 1-26 (PCT Article 33(3)).

3. The present application complies with the requirements of PCT Article 33(4) as the subject matter of claims 1 to 26 is industrially applicable.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The term "non-carbon" used in the claims to define the carboxylic function is vague and does not clearly define the subject matter claimed (PCT Article 6).
2. Referring to the subject matter of claim 15, the expression "known per se" (French text: "en eux-mêmes connus") is vague and undefined (PCT Article 6).
3. Claim 13 appears to be incomplete in so far as parameter Y in formula (I) has not been defined.
4. Contrary to the requirement of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not indicate the relevant prior art disclosed in documents D1, D2 and D3, and does not cite these documents.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/FR 98/01682	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08G18/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 056 167 A (HOECHST) 21 July 1982 see page 8, line 25 - page 9, line 40; claims 1-4	1-3
X	DATABASE WPI Week 8732 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 224199 XP002079731 "polyester composite sheet " A see abstract & JP 62 148261 A (MITSUBISHI KASEI VINYL) 2 July 1987 --- -/---	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 1998

Date of mailing of the international search report

19/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No

PCT/FR 98/01682

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 680 984 A (RHONE-POULENC) 8 November 1995 cited in the application see page 3, line 3 - page 4, line 29; claims	1
A	FR 2 266 725 A (NIPPON ESTER) 31 October 1975 see page 1, line 32 - page 2, line 24 see page 7, line 14 - page 9, line 4; claims 1,6	1
A	US 3 317 463 A (SCHONFELD ET AL) 2 May 1967 see column 1, line 15 - column 3, line 52; claim 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR 98/01682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 56167 A	21-07-1982	AU 7922082 A	15-07-1982
		CA 1200345 A	04-02-1986
		DK 3382 A	09-07-1982
		JP 1368721 C	11-03-1987
		JP 57145163 A	08-09-1982
		JP 61033869 B	05-08-1986
		PT 74253 B	26-10-1983
		US 4480008 A	30-10-1984
		ZA 8200077 A	29-12-1982
EP 680984 A	08-11-1995	FR 2719594 A	10-11-1995
		AU 1777195 A	09-11-1995
		BR 9501914 A	27-02-1996
		CA 2148530 A	05-11-1995
		JP 8053531 A	27-02-1996
FR 2266725 A	31-10-1975	JP 1198665 C	21-03-1984
		JP 50130819 A	16-10-1975
		JP 58030346 B	28-06-1983
		CH 606254 A	30-11-1978
		DE 2514816 A	16-10-1975
		GB 1467611 A	16-03-1977
		NL 7504029 A	07-10-1975
US 3317463 A	02-05-1967	US 3991034 A	09-11-1976
		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 98/01682

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G18/80

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 056 167 A (HOECHST) 21 juillet 1982 voir page 8, ligne 25 - page 9, ligne 40; revendications 1-4	1-3
X	DATABASE WPI Week 8732 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 224199 XP002079731 "polyester composite sheet" A voir abrégé & JP 62 148261 A (MITSUBISHI KASEI VINYL) 2 juillet 1987	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 octobre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/10/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bourgonje, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 98/01682

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 680 984 A (RHONE-POULENC) 8 novembre 1995 cité dans la demande voir page 3, ligne 3 - page 4, ligne 29; revendications ----	1
A	FR 2 266 725 A (NIPPON ESTER) 31 octobre 1975 voir page 1, ligne 32 - page 2, ligne 24 voir page 7, ligne 14 - page 9, ligne 4; revendications 1,6 ----	1
A	US 3 317 463 A (SCHONFELD ET AL) 2 mai 1967 voir colonne 1, ligne 15 - colonne 3, ligne 52; revendication 1 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 98/01682

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 56167	A	21-07-1982	AU 7922082 A	15-07-1982
			CA 1200345 A	04-02-1986
			DK 3382 A	09-07-1982
			JP 1368721 C	11-03-1987
			JP 57145163 A	08-09-1982
			JP 61033869 B	05-08-1986
			PT 74253 B	26-10-1983
			US 4480008 A	30-10-1984
			ZA 8200077 A	29-12-1982
EP 680984	A	08-11-1995	FR 2719594 A	10-11-1995
			AU 1777195 A	09-11-1995
			BR 9501914 A	27-02-1996
			CA 2148530 A	05-11-1995
			JP 8053531 A	27-02-1996
FR 2266725	A	31-10-1975	JP 1198665 C	21-03-1984
			JP 50130819 A	16-10-1975
			JP 58030346 B	28-06-1983
			CH 606254 A	30-11-1978
			DE 2514816 A	16-10-1975
			GB 1467611 A	16-03-1977
			NL 7504029 A	07-10-1975
			US 3991034 A	09-11-1976
US 3317463	A	02-05-1967	AUCUN	

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97085	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 98/ 01682	Date du dépôt international (jour/mois/année) 29/07/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 30/07/1997
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications nepoualent pas faire l'objet d'une recherche(voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention(voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides oud'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale
☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remise par le déposant.
☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

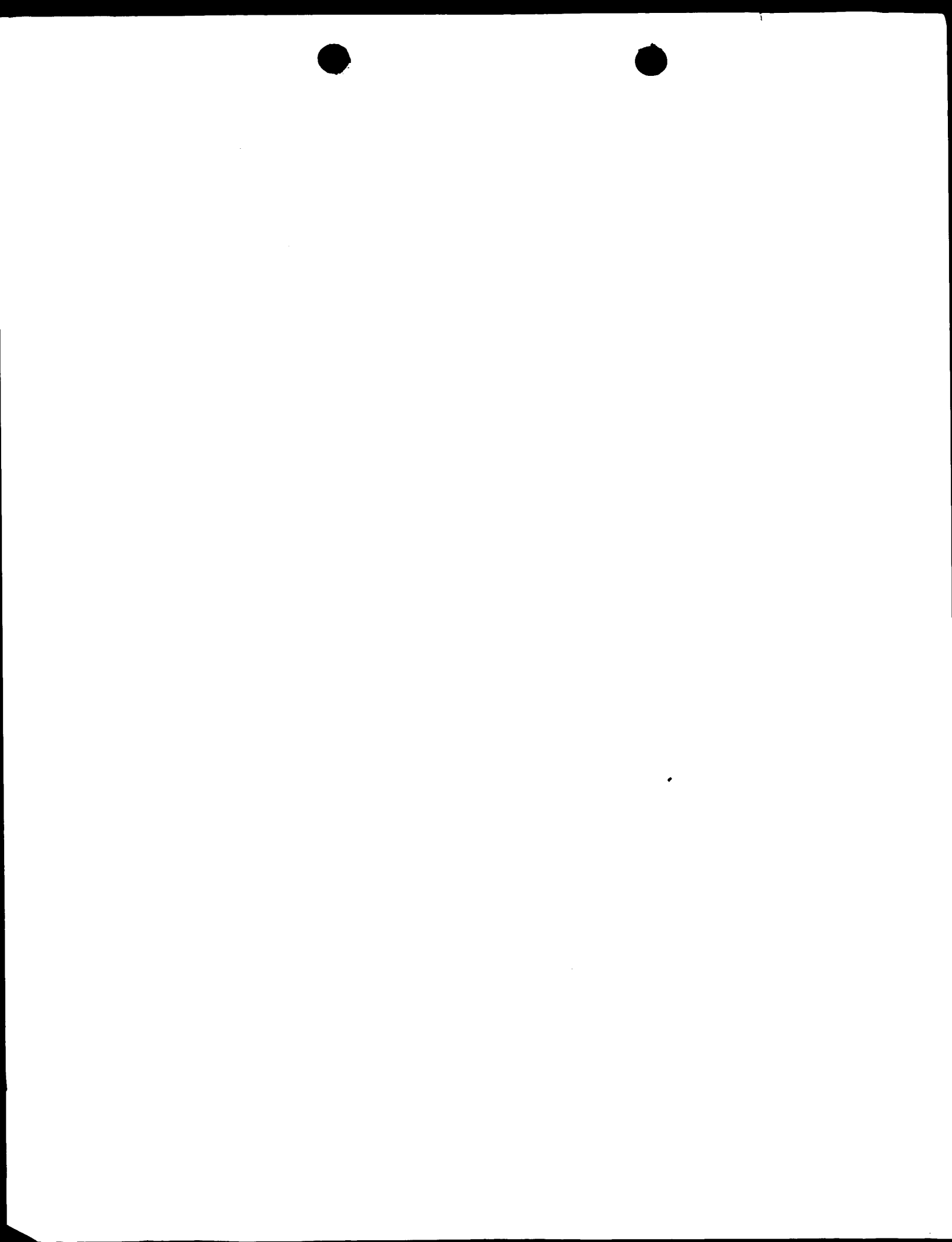
5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n° --- ☐ suggérée par le déposant.
☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

21 OCT 1998

PCT

à donner

Destinataire

RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété
A l'att. de RICALENS, F.
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
OU DE LA DECLARATION

(règle 44.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année)

19/10/1998

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 97085

POUR SUITE A DONNER

voir les paragraphes 1 et 4 ci-après

Demande internationale n°

PCT/FR 98/01682

Date du dépôt international

(jour/mois/année)

29/07/1998

Déposant

RHODIA CHIMIE et al.

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.

Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :

Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):

Quand?

Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.

Où?

Directement auprès du Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse
n° de télécopieur: (41-22)740.14.35

Pour des instructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.

2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2(a), est transmise ci-joint.

3. ☐ **En ce qui concerne la réserve** pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que

☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.

☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.

4. **Mesure(s) consécutive(s) :** Il est rappelé au déposant ce qui suit:

Peu après l'expiration d'un délai de **18 mois** à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.

Dans un délai de **19 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices).

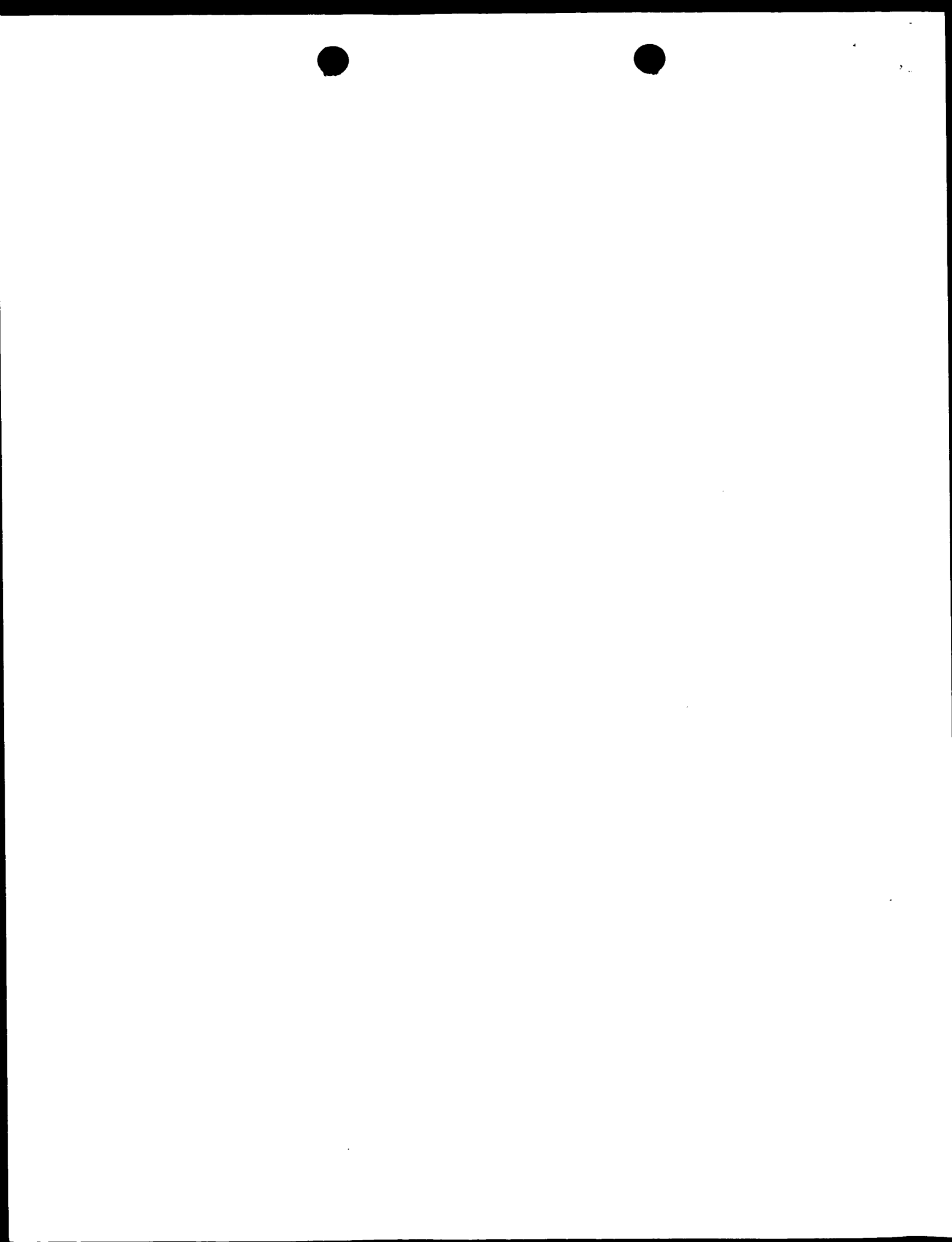
Dans un délai de **20 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire international ou dans une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la
recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Alfredo Prein



NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220

Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou à une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Quels documents doivent/puvent accompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.

NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220 (suite)

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Déclaration selon l'article 19.1" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)"

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquence au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97085	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 98/ 01682	Date du dépôt international (jour/mois/année) 29/07/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 30/07/1997
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un **listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés** et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n° --- ☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

FK

- 1 OCT 1999

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Destinataire:

FABRE, Madeleine-France
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE

Date d'expédition
(jour/mois/année)

29.09.99

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
R 97085

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR98/01682

Date du dépôt international (jour/mois/année)
29/07/1998

Date de priorité (jour/mois/année)
30/07/1997

Déposant
RHODIA CHIMIE et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

 Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Aperribay, I

Tél. +49 89 2399-8154





TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97085	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/01682	Date du dépôt international (jour/mois/année) 29/07/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 30/07/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08G18/80		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 25/02/1999	Date d'achèvement du présent rapport 29.09.99	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Scheuer, S N° de téléphone +49 89 2399 8321 	

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01682

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-17 version initiale

Revendications, N°:

1-26 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 5,6,21,22 Non : Revendications 1-4,7-20,23-26
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-26
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-26 Non : Revendications

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01682

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

)

)

RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE

Demande internationale n° PCT/FR98/01682

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: EP-A-056167

D2: EP-A-680984

1. D1 décrit un prépolymère préparé à partir de polyisocyanates connus partiellement masqués et de composés porteur de fonction carboxylique et d'une fonction réactive avec l'isocyanate libre (p-hydroxybenzoïque acide). La présence simultanée de deux groupements fonctionnels différents dans la molécule de prépolymère, à savoir un groupement carboxylique et un isocyanate masqué, rend celui-ci particulièrement adapté pour les peintures en poudre (rev.1 et 2, page 8 ligne 25 à page 9 ligne 40 et page 11 ligne 19).

L'attention de la Demanderesse est également portée sur D2, où l'on décrit une composition isocyanate masquée comportant une fonction carboxylique et au moins un agent de masquage (rev.1, 5, 10, 14)

De ce fait, **l'objet des revendications 1-4, 7-20, 23-26 n'est pas nouveau** (Art.33(2) PCT).

Aucun des documents cités ne décrit une composition isocyanate au moins partiellement masquée, d'une part dans laquelle le rapport entre les fonctions carboxyliques et isocyanates est supérieur ou égal à 5% et inférieur ou égal à 9/10, d'autre part où le mélange masqué dont elle est issue, est obtenu à partir de monomères porteurs d'au moins une fonction aliphatique ni secondaire ou tertiaire et d'au moins 1/3 des fonctions NCO masquées.

De ce fait, **l'objet des revendications 5,6,21 et 22 est nouveau** (Art.33(2) PCT).

2. Au vu des objections soulevées ci-dessus quant à l'absence de nouveauté, à ce stade il n'est pas apparent quel problème objectif est résoud de manière inattendue par le contenu des revendications restantes.
La présence d'une activité inventive pour l'objet des revendications 1-26 ne peut être reconnue (Art.33(3) PCT).
3. La présente demande satisfait aux critères de l'Article 33(4) PCT, car l'objet des revendications 1 à 26 est industriellement applicable.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

1. Le terme "non carbonée" utilisé dans les revendications pour définir la fonction carboxylique est vague et ne définit pas clairement l'objet revendiqué (Art.6 PCT).
2. Concernant l'objet de la revendication 15, le terme "en eux-mêmes connus" est vague et non définit (Art.6 PCT).
3. La revendication 13 apparaît incomplète dans la mesure où dans la formule (I) le paramètre Y n'est pas définit.
4. Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1, D2 et D3 et ne cite pas ces documents.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 18/80	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/06462 (43) Date de publication internationale: 11 février 1999 (11.02.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01682 (22) Date de dépôt international: 29 juillet 1998 (29.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/09723 30 juillet 1997 (30.07.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): BERNARD, Jean-Marie [FR/FR]; Route du Large, Saint Laurent d'Agny, F-69440 Mornant (FR). (74) Mandataire: RICALENS, François; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: MASKED MIXED ISOCYANATE COMPOSITION AND ITS USE IN POWDER PAINT (54) Titre: COMPOSITION D'ISOCYANATE(S) MASQUE(S) MIXTE(S) ET SON UTILISATION EN PEINTURE POUDRE (57) Abstract <p>The invention concerns an isocyanate composition at least partially masked, characterised in that it is masked by at least two agents one of which at least has a non-carbon carboxylic function. The invention is applicable to organic synthesis.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet une composition d'isocyanate au moins partiellement masqué. Elle est caractérisée en ce qu'elle est masquée par au moins deux agents de masquage dont au moins un présente une fonction carboxylique non carbonnée. Application à la synthèse organique.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

COMPOSITION D'ISOCYANATE(S) MASQUE(S) MIXTE(S) ET SON UTILISATION EN PEINTURE POUDRE

La présente invention a pour objet une nouvelle famille d'isocyanates masqués. Elle concerne plus particulièrement des isocyanates masqués au moyen de deux agents masquants et leur utilisation dans les techniques de revêtement au moyen de poudres.

Pour des raisons liées à la protection de l'environnement et à la sécurité du travail, on cherche à éliminer de plus en plus dans les techniques de revêtement, et notamment de peinture, l'utilisation des solvants.

Dans ce contexte, des techniques de revêtement au moyen de poudres se développent de plus en plus.

Les isocyanates masqués commencent à être utilisés mais leur emploi est limité par le peu de composés répondant aux exigences de la chimie des poudres.

Une première difficulté réside dans la difficulté à trouver des isocyanates ou mélanges d'isocyanates masqués qui restent sous forme de poudre dans les conditions de stockage usuelles, conditions qui peuvent varier beaucoup d'un endroit à un autre. Cela implique que ces composés aient un point de fusion et/ou de transition vitreuse (Tg) relativement élevé.

Les dérivés, objet de la présente étude, n'ont pas toujours un point de fusion franc, aussi dans ce cas détermine-t-on un point de fusion apparent soit au banc Koffler, soit à l'aide d'une méthode de type dite capillaire (par exemple point de fusion dit "de Büchi").

Un point de transition vitreuse peut être mesuré par les techniques d'analyse thermique différentielle (ATD)

Il faut également que ces composés aient des points de transition vitreuse et des points de fusion suffisamment bas pour qu'ils puissent réagir dans les conditions d'utilisation des poudres.

Il faut en outre que les composés issus des réactions de réticulation ne soient délétères ni pour la santé humaine ou animale, ni pour l'environnement.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une nouvelle famille d'isocyanates masqués qui réponde aux contraintes évoquées ci-dessus.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions utilisables dans le revêtement au moyen de poudres et qui contiennent des isocyanates masqués.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de synthèse des isocyanates répondant aux contraintes ci-dessus.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'une composition dont la composante isocyanate est formée d'isocyanate(s) au moins partiellement masqué(s), ladite composante isocyanate étant porteuse d'au moins une fonction carboxylique non carbonée et masquée par au moins un agent de masquage.

La fonction carboxylique est avantageusement en mélange intime avec la composante isocyanate de la composition. Pour ce faire, il est même souhaitable que ladite fonction carboxylique soit entée sur la composition par réaction d'un précurseur de la ladite composition d'un agent porteur de fonction carboxylique et d'une fonction réagissant avec une fonction isocyanate libre. En d'autres termes, il est souhaitable que la fonction carboxylique soit greffée sur le système isocyanate par l'intermédiaire d'un agent portant à la fois une fonction réactive (c'est-à-dire à hydrogène dit "mobile") avec la fonction isocyanate et une fonction carboxylique (COOH sous forme de sel ou avantageusement libre).

Cet agent porteur d'une fonction carboxylique et d'une fonction réactive (c'est-à-dire à hydrogène dit mobile) avec la fonction isocyanate, est avantageusement un agent de masquage. Cela signifie qu'il se libère (test à l'octanol) à une température au plus égale à 250°C, avantageusement à 200°C (2 chiffres significatifs), de préférence 180°C.

Lorsque les fonctions carboxyliques sont portées par des agents qui ne se libèrent pas dans les conditions de cuisson, pour préserver le pouvoir réticulant il est souhaitable que la quantité d'acide portée par des agents qui ne se libère pas, soit au plus de 1/2, avantageusement 1/3 de la totalité des fonctions isocyanates (libres, masquées et liées à un agent masquant non libérable).

Les agents masquants les plus couramment utilisés sont ceux cités par M. WICKS dans son article "blocked isocyanates"[Progress in Organic Coatings (1975), vol. 3, p. 73].

Dans le cadre de la présente invention, on préfère ceux dont la température de déblocage (ou démasquage) d'avec les isocyanates aliphatiques est au moins égale à 90°C, avantageusement à 100°C (deux chiffres significatifs), de préférence à 110°C. (Cf. infra : test à l'octanol).

Il est souhaitable que la température de transition vitreuse (Tg) de l'isocyanate masqué lorsque l'agent de masquage considéré est utilisé seul pour masquer l'isocyanate visé par l'homme de métier ne soit pas très en dessous de 0°C (température au moins égale à environ 260°K, avantageusement à environ 270°K, de préférence à environ 280°K). En effet la fonction carboxylique, en

général, ne permet guère d'augmenter la température de transition vitreuse (T_g), de plus 30°C. Cela est particulièrement vrai pour les isocyanates préférés (comme l'HDT) de la présente invention, à savoir les isocyanates issus majoritairement (c'est-à-dire représentant au moins la moitié) de monomères (par exemple l'HDI) présentant au moins une, avantageusement deux, fonctions aliphatiques qui ne soit ni secondaire, ni tertiaire ni néopentylique.

Dans la présente description le terme "environ" est employé pour mettre en exergue le fait que les valeurs qui le suivent correspondent à des arrondis mathématiques et notamment que lorsque le ou les chiffres les plus à droite d'un nombre sont des zéros, ces zéros sont des zéros de position et non des chiffres significatifs, sauf bien entendu s'il en est précisé autrement.

Les agents masquants peuvent se répartir en trois groupes principaux :

- ⇒ ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un chalcogène,
- ⇒ ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un azote,
- ⇒ ceux dont l'hydrogène mobile est porté par carbone.

Parmi ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un chalcogène (de préférence légers, à savoir soufre et oxygène), on utilise surtout ceux où le chalcogène est un oxygène ; parmi ces derniers, on peut notamment citer :

- les produits à séquence $>N-OH$, comme par exemple les oximes ($=N-OH$) ou les hydroxy imide ($[-CO-]_2N-OH$) ; et
- les phénols (lato sensu), surtout ceux dont le noyau aromatique est appauvri en électron, tels que les hydroxypicolines et les hydroxybenzoates (cf. par exemple EP-A 680 984 et WO 98/4608).

On peut également citer les composés décrits dans la demande EP-A 661 278.

Parmi ceux dont l'hydrogène mobile est porté par un azote, on peut notamment citer :

- les amides monosubstitués, et en particulier les lactames (le plus utilisé est le caprolactame),
- les imides ($[-CO-]_2N-H$), surtout cycliques comme le succinimide,
- les hétérocycles azotés insaturés, notamment à 5 chaînons (avantageusement doublement insaturés), comportant de préférence au moins deux hétéroatomes (de préférence azote) ; parmi ces derniers on peut citer les diazoles (tels les glyoxalines et les pyrazoles), les triazoles, voire les tétrazoles.
- On peut également citer les composés décrits dans la demande EP-A 661 278.

Les agents de masquage dont l'hydrogène mobile est porté par carbone, sont essentiellement des composés de nature malonique, c'est-à-dire un radical $RCH<$ portant deux groupes électroattracteurs (tels que carbonyle [par exemple cétone, acide, ester, voire sel d'acide], nitrile, Rf ou [perfluoroalcoyle]).

5 Il est souhaitable, pour éviter de trop alourdir les molécules masquées, que les agents masquants non porteurs de ladite fonction carboxylique non carbonée, présentent au plus 10 atomes de carbone, avantageusement au plus 7 atomes de carbone, de préférence au plus 5.

10 Il est plus aisé et donc préférable que le groupe masquant porte l'hydrogène mobile réagissant avec la fonction isocyanate par l'intermédiaire d'un oxygène ou d'un azote pour donner l'enchaînement $-NH-CO-O-$ (c'est-à-dire $R-NCO + HO- \rightarrow R-NH-CO-O-$) ou l'enchaînement $-NH-CO-N<$ (c'est-à-dire $R-NCO + HN<- \rightarrow R-NH-CO-N<$).

15 Ainsi il est préféré que ladite composante isocyanate soit une composition masquée par au moins deux agents de masquage dont au moins un présente une fonction carboxylique non carbonée, c'est-à-dire que la fonction carboxylique ne porte pas de radical carboné en dehors de celui qui correspond à l'acide, ainsi une fonction carboxylique non carbonée ne comprend pas les esters.

20 Avantageusement ladite fonction carboxylique non carbonée est choisie parmi les acides et leur sels (de préférence minéraux). Il est souhaitable que ladite fonction carboxylique non carbonée soit une fonction acide ($-COOH$). La forme acide libre est préférée.

25 Ainsi il est possible de prévoir plusieurs groupes (de préférence 2 pour des raisons d'économie) masquant les fonctions isocyanates. Cette diversité peut être réalisée par mélange de divers composés masqués (en général par un seul groupe) ou de préférence par coréaction (successive en faisant réagir l'un puis l'autre agent de masquage ou simultanée en réalisant l'action de masquage sur le mélange des agents de masquage).

30 La présence d'une fonction acide carboxylique ($-COOH$) et notamment d'une fonction acide carboxylique directement greffée sur un noyau aromatique, avantageusement un noyau benzénique permet d'augmenter la température de fusion de l'isocyanate masqué. Il est toutefois préférable pour préserver les excellentes qualités mécaniques du système selon la présente invention que la quantité de fonction acide présente (en équivalent) soit au plus égale à environ
35 9/10, avantageusement à environ 4/5, de préférence à 2/3 des fonctions isocyanates masquées. Les effets fastes des fonctions acides sur la température de transition vitreuse (T_g) se font déjà sentir à partir d'environ 10% mais il est souhaitable d'atteindre une proportion d'au moins 20%. La température de fusion

et la température de transition vitreuse (T_g) croissent continûment avec la teneur en acide jusqu'à 100%. Il est toutefois préférable que la teneur en agent masquant porteur d'une fonction carboxylique non carbonée soit au plus de 90%.

Selon une mise en oeuvre de la présente invention, ces groupes masquant
5 une composante isocyanate, peuvent être tous, tels que définis ci-dessous (cf. formule (I)) ou bien ne répondre que pour certains d'entre eux à de telles définitions. Dans ce dernier cas, il est préféré que ceux (c'est-à-dire la somme de ceux) qui sont porteurs d'une fonction carbonyle (ester ou acide) répondent
10 10% (exprimée en fonction isocyanate masquée), avantageusement à environ 20%, de préférence à 1/3.

Ainsi une des mises en oeuvre parmi les plus intéressantes consiste à utiliser des isocyanates masqués au moins partiellement par un composé porteur d'une fonction acide, avantageusement par un composé de formule I où Z est
15 une fonction acide. Il est conseillé que l'isocyanate soit alors masqué par un autre groupe que celui porteur de la fonction acide et que la fonction acide du système masquant soit compris entre 90 et 10% (exprimé en fonction isocyanate masquée). L'autre ou les autres agents masquants peuvent être soit des agents masquants en eux-mêmes connus (répondant aux contraintes de température de
20 libération ou de démasquage spécifiées dans la présente description), soit un ester répondant à la formule I. C'est ce dernier terme de l'alternative qui est un des modes préférés.

Pour les synthèses des composés selon la présente invention, on peut se reporter aux modes opératoires généraux, notamment ceux de la demande de
25 brevet N° EP 0680 984 A qui donnent de bons résultats pour l'opération de masquage (éventuellement partielle) par un composé de la formule I.

Curieusement la présence de groupe carboxylique ne pose aucun problème pour l'opération de masquage. Les fonctions masquantes réagissent comme si les groupes carboxyliques n'étaient là. Il est toutefois préférable de mener la
30 réaction de masquage à des températures d'au plus environ 150°C, avantageusement 130°C, de préférence à 110°C (si on désire un taux d'isocyanate libre particulièrement bas).

La présence de base organique catalyse la réaction (voir infra) de masquage et ne dépasse en général pas 10% (en équivalent de fonction
35 isocyanate masquée), et même 5%.

Il est préférable de réaliser la réaction, de manière qu'à la fin des additions on soit proche de la stoechiométrie isocyanate/agents masquants \pm 10%, 5%, 2%.

Comme cela a déjà été mentionné selon la présente invention, il est préférable que le point de fusion du composé ou du mélange de composés obtenu présente un point de fusion apparent au moins égal à 30°C, de préférence 50°C.

5 Il est également préférable que la température de transition vitreuse soit au moins égale à 20°C, avantageusement à environ 40°C.

Il est préférable de choisir les composés selon la présente invention de manière qu'ils réagissent complètement avec un alcool primaire à 250°C en moins d'une demi-heure.

10 On considère que la réaction est complète si elle est réalisée à 90% ou plus.

Ainsi que cela a été mentionné plus haut, les isocyanates pour lesquels l'invention est la plus intéressante sont ceux dont l'atome d'azote est lié à un carbone d'hybridation sp^3 , et plus particulièrement aliphatiques, et notamment aux polyméthylènes diisocyanates (par exemple TMDI TétraMéthylène-Diisocyanate et HMDI [HexaMéthylèneDiisocyanate = $OCN - (CH_2)_6 - NCO$]) et leurs différents dérivés de condensation (biuret, etc.) et de di- et de "trimérisation" (dans le domaine considéré, on appelle trimère les mélanges issus de la formation de cycles isocyanuriques à partir de trois fonctions isocyanates ; en fait, il y a à côté du trimère vrai des produits plus lourds issus de la trimérisation).

20 Selon la présente invention, Il est souhaitable et parfois nécessaire que le pourcentage de fonction (donc exprimée en équivalent) isocyanate libre résiduelle attachée à un squelette comportant un enchainement polyméthylène exocyclique (cf. supra) soit au plus égal à 5%, avantageusement à 3%, de préférence à 1%. Les points de fusion ou de transition vitreuse les plus élevés
25 sont obtenus avec des pourcentages ne dépassant pas 0,5%. Les teneurs en dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau sont également avantageusement faibles c'est-à-dire au plus égales à 5%, avantageusement à 3%, de préférence à 1%.

En revanche, jusqu'à une teneur en masse de 1/3, la présence dans ledit
30 isocyanate d'oligomère (surtout le trimère) ou d'oligocondensats non masqués de monomères cycloaliphatiques tels que l'IPDT ou le nBDT ont un effet très favorable sur la température de transition vitreuse (T_g) et ne gênent en aucune façon l'obtention de revêtement de bonne qualité. De telles compositions peuvent aisément être obtenues par mélange du trimère non masqué dans le composé
35 masqué fondu.

Selon la présente invention, l'isocyanate est avantageusement masqué par au moins un groupe masquant portant au moins une fonction dérivée des

fonctions acide et notamment les fonctions acide et ester. Le masquage peut être mixte et mettre en jeu plusieurs groupes masquants.

Il est souhaitable que dans la structure du ou des isocyanate(s), la partie du squelette reliant deux fonctions isocyanates comporte au moins un enchaînement polyméthylène $(CH_2)_\pi$ où π représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8. Cette préférence joue sur les performances mécaniques. Quand il y a plusieurs enchaînements, ces derniers peuvent être semblables ou différents. En outre, il est souhaitable que l'un au moins, de préférence tous ces enchaînements, soient libres en rotation et donc exocycliques.

Le taux de libération est quantifié par le test à l'octanol (voir infra).

Selon la présente invention, l'isocyanate masqué, pur ou en mélange, est issu d'un polyisocyanate, c'est-à-dire possédant au moins deux fonctions isocyanates, avantageusement plus de deux (possibilités de valeurs fractionnaires puisqu'il s'agit en général de mélange d'oligomères plus ou moins condensés), lequel est lui-même le plus souvent issu d'une précondensation ou d'une prépolymérisation de diisocyanate unitaire (parfois qualifié dans la présente description de "monomère").

D'une manière générale, la masse moléculaire moyenne de ces prépolymères ou de ces précondensats est au plus égale à 2000 (un chiffre significatif), plus couramment à 1000 (un chiffre significatif de préférence deux).

Une exception notable à ces valeurs réside dans les précondensats entre des polyols de masse moléculaire supérieure à 2000 et inférieure à 15000. Il s'agit de la masse moléculaire en chiffre, \overline{M}_n , qui varie entre 2000 et 15000 g/mol. La masse moléculaire est déterminée par chromatographie par perméation de gel (GPC). La technique utilise comme gels, deux gels de polystyrène (ultrastyrigel® à 10^4 et 500 Å), le THF comme solvant et le soufre comme standards. Toutefois ces prépolymères ne sont pas les meilleurs.

Ainsi, parmi les polyisocyanates utilisés pour l'invention, on peut citer ceux du type biuret et ceux dont la réaction de di- ou trimérisation a conduit à des cycles à quatre, cinq ou six chaînons. Parmi les cycles à six on peut citer les cycles isocyanuriques issus d'une homo- ou d'une hétéro-trimérisation de divers diisocyanates seuls, avec d'autre(s) isocyanate(s) [mono-, di-, ou polyisocyanate(s)] ou avec du gaz carbonique (ou bioxyde de carbone). Dans ce cas on remplace un azote du cycle isocyanurique par un oxygène. Les oligomères à cycles isocyanuriques sont préférés.

Les polyisocyanates préférés sont ceux qui présentent au moins une fonction isocyanate aliphatique. En d'autres termes, au moins une fonction isocyanate masquée selon l'invention est reliée au squelette par l'intermédiaire

d'un carbone de type sp^3 portant avantageusement un atome d'hydrogène, de préférence deux. Il est souhaitable que ledit carbone de type sp^3 soit lui-même porté par un carbone de type sp^3 et avantageusement muni d'un, de préférence de deux atomes d'hydrogène, et ce pour éviter que la fonction isocyanate
5 considérée soit en position néopentylique. En d'autres termes, il est conseillé de choisir comme monomères (lesquels sont, en général, porteurs de deux fonctions isocyanates), au moins un composé qui porte au moins une fonction aliphatique qui ne soit ni secondaire ou tertiaire, ni néopentylique.

En cas de mélange obtenu à partir de plusieurs (en général, deux) types de
10 monomères, il est préférable que celui ou ceux des monomères qui répondent aux conditions ci-dessus et/ou (avantageusement "et") à la condition sur la présence d'enchaînement polyméthylène $(CH_2)_n$ représentent au moins 1/3, avantageusement 1/2, de préférence 2/3 des fonctions isocyanates masquées. Ainsi au cours de l'étude selon la présente invention, il a été obtenu d'excellents résultats
15 avec des mélanges comportant 2/3 d'HMDT ("trimère" d'Hexaméthylène diisocyanate) avec de l'IPDI ou de l'IPDT ("trimère" d'IPDI), les deux étant masqués selon l'invention (le nBDI, norbornane diisocyanate et son trimère sont similaires).

On préfère bien sûr le cas où la totalité des isocyanates sont aliphatiques et
20 même répondent au critère ci dessus.

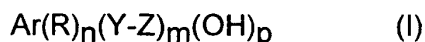
Selon une mise en oeuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, on peut utiliser comme agent de masquage porteur de ladite fonction carboxylique non carbonée, un agent répondant à la formule générale de ceux visés dans la demande européenne EP-A- 661 278. Le ou les autres agents
25 peuvent aussi répondre ladite formule générale, c'est le cas du couple d'agent acide parahydroxybenzoïque/parahydroxybenzoate d'alcoyle. On trouvera ci-après l'essence de EP-A- 661 278.

Les agents conduisant au(x) groupe(s) masquant(s) caractéristique(s) de l'invention sont avantageusement choisis parmi ceux qui sont issus de la
30 condensation d'un dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau et portant une fonction choisie parmi les fonctions nitriles, et de préférence carbonyles avec un isocyanate. Il va sans dire que la condensation se fait sur la fonction phénol.

Il convient de choisir parmi les membres de cette famille ceux pour lesquels il est possible de déterminer un point de fusion apparent, cette mesure étant
35 réalisée à température ambiante (20°C). Ce point de fusion doit être au moins égal à 30°C (un chiffre significatif), avantageusement à 50°C.

Parmi les composés de la formule (I), on choisira les acides et leur sels (alcalin, alcalino terreux d'ammonium et/ou de phosphonium quaternaires)

comme premier agent masquant, mais on pourra choisir les autres comme second ou troisième.



où Ar est un reste aromatique sur lequel est greffé n substituants R, m fonctions polaires Z choisies parmi les nitriles et les groupements carbonyles, et p fonctions hydroxyles.

Les valeurs de n, m et p sont telles que la somme $n + m + p$ soit au plus égale au nombre de sommets substituables, avantageusement p est au plus égal à 2, de préférence il est égal à 1.

Avantageusement m est au plus égal à deux, de préférence m est égal à 1.

Avantageusement n est au plus égal à 3, de préférence choisi parmi zéro, 1, et 2, plus préférentiellement égal à zéro.

R représente des substituants indifférents pour la réaction de masquage et en général correspond à des chaînes hydrocarbonées, le plus souvent des chaînes alcoyles au sens étymologique du terme, à savoir un alcool auquel on a enlevé sa fonction hydroxyle.

Deux substituants vicinaux R peuvent être reliés entre eux pour former un cycle qui peut être aromatique par exemple.

Z est avantageusement choisi parmi les groupements présentant une fonction carbonyle. Parmi ces fonctions, il convient de citer les fonctions alcoxycarbonyles (ou en d'autres termes les fonctions esters), la fonction amide, la fonction cétone avec la condition préférentielle qu'il n'y ait pas d'hydrogène acide [en d'autres termes la fonction n'est avantageusement pas porteuse d'hydrogène ou si elle en porte le pKa correspondant est au moins égale à environ 20 (un chiffre significatif de préférence 2), plus préférentiellement au moins égale à environ 25] en α de la fonction carbonyle (ester, cétone ou amide). Ainsi les amides (y compris lactame, voire urée) préférés sont avantageusement substitués, de préférence suffisamment pour qu'il n'y ait pas d'hydrogène sur l'azote de la fonction amide ou de manière qu'il n'y ait pas d'hydrogène réactif.

Où Y est choisi parmi les groupements divalents, avantageusement -O-, -S-, NR'-, -CR'R"- avec R' et R" choisis parmi les radicaux hydrocarbonés, avantageusement alcoyles, de 1 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 4, de préférence méthyle, plus préférentiellement hydrogène, et de préférence Y représente une liaison simple.

Il est préférable que la ou les fonctions polaires Z (en général choisies parmi la fonction nitrile et/ou les fonctions carbonyles) ne soient pas vicinales du groupe Z comme par exemple dans l'acide salicylique.

Le reste aromatique Ar est constitué d'un ou plusieurs noyaux avantageusement condensés, hétéro- ou homocycliques. Il est préférable que Ar ne comporte pas plus de deux noyaux, et de préférence pas plus d'un noyau.

5 Le reste aromatique Ar peut être constitué d'un ou plusieurs noyaux hétéro- ou homocycliques, le plus souvent homocyclique en raison de leur facilité d'accès. Il convient toutefois de souligner l'intérêt des hétérocycles à 6 chaînons qui présentent une température de libération très inférieure à celle des homocycles correspondants.

10 Il est souhaitable que le nombre total de carbones du dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau soit au plus égal à 20, de préférence à 10 (un chiffre significatif).

Ce noyau est avantageusement à 6 chaînons, les chaînons étant constitués de carbone ou d'azote avec le nombre de substituants nécessaires à la valence de ces atomes.

15 Parmi les acides et dérivés, notamment esters, donnant les résultats les plus satisfaisants, il convient de citer les acides greffés sur un noyau benzénique ou sur des noyaux pyridiniques. Ainsi, les acides métahydroxy-, et surtout parahydroxybenzoïques, et leurs dérivés donnent de bons résultats.

20 Selon une variante particulièrement avantageuse de la présente invention, on peut associer les acides hydroxyarylcarboxyliques, et notamment les hydroxybenzoïques avec un (ou plusieurs) des agents usuels de masquage, tels que oxime, lactame, pyrazole, triazole dès lors qu'ils répondent aux contraintes de température de transition vitreuse (Tg) et de point de fusion.

25 Les associations comportant au moins un triazole, avantageusement non substitué, et au moins un agent porteur de fonction carboxylique, en particulier choisi(s) parmi les acides hydroxyarylcarboxyliques, sont particulièrement intéressantes.

30 Ainsi, il est souhaitable que ledit agent masquant présentant une fonction carboxylique représente en équivalent au moins 10% de l'ensemble des agents masquants, avantageusement au moins 20% de l'ensemble des agents masquants, de préférence 1/3 mais les effets sont très marqués lorsque l'on approche ou dépasse 50%.

35 Toutefois, lorsque les fonctions carboxyliques sont portées par des agents qui ne se libèrent pas dans les conditions de cuisson, pour préserver le pouvoir réticulant il est souhaitable que la quantité d'acide portée par des agents qui ne se libère pas, soit au plus de 1/2, avantageusement 1/3 de la totalité des fonctions isocyanates (libres, masquées, liées à un agent masquant non libérable).

Pour favoriser la forme solide, ledit agent masquant portant une fonction carboxylique présente au plus par agent masquant 4, avantageusement 2 groupements méthyle ou méthylène libre en rotation (c'est-à-dire non engagés dans un cycle).

- 5 Pour réduire la température de durcissement (de réticulation), on peut ajouter à la formulation des catalyseurs de formation d'uréthane comme le DBTDL (dibutylidilaurate d'étain), ajoutés directement dans le prémalaxage ou en tant que mélange maître.

- 10 Les polyols utilisables avec les composés selon la présente invention sont ceux connus de l'homme de métier.

Les additifs également.

- 15 Les peintures en poudre, qui font l'objet de la présente invention, peuvent avantageusement être fabriquées en malaxant en fusion les composés de la formulation. D'abord, on les prémalaxe dans un malaxeur puis on les fait fondre, on les homogénéise et les disperse dans une extrudeuse à une ou plusieurs vis.

- 20 Il est souhaitable que la température de mélange de malaxage et d'extrusion soit au plus égale à environ 130°C, avantageusement à environ 110°C, de préférence à 100°C (3 chiffres significatifs). Il est souhaitable que la température d'extrusion soit au moins égale à environ 60°C, avantageusement à environ 70°C, de préférence aux alentours de 80-90°C. On laisse refroidir la matière extrudée obtenue, on la passe dans un moulin jusqu'à l'obtention d'une peinture présentant la granulométrie souhaitée (en général d_{90} est au plus égal à environ 200 micromètres, avantageusement à 100 micromètres (deux chiffres significatifs) et d_{10} au moins égal à environ 20 micromètres, avantageusement à environ 50 micromètres) en vue de son application sur des supports métalliques comme l'acier, l'aluminium ou d'autres alliages, le verre, le plastique, le bois.

- 25 Le rapport entre le(s) polyol(s) et le(s) isocyanate(s) est défini par la stoechiométrie de déblocage. On choisit en général la quantité stoechiométriquement nécessaire d'isocyanates pour réagir avec la totalité des hydroxyles libres, avec une tolérance de 20%, avantageusement de 10%, de préférence de 5%. Comme il est préférable d'être en excès d'isocyanates, on préfère les fourchettes légèrement décalées. En d'autres termes, la quantité d'isocyanates à ajouter est avantageusement au moins égale à environ 90% et au plus égale à environ 120% de la quantité stoechiométrique ; de préférence elle est au moins égale à 95% et au plus égale à environ 110% de la quantité stoechiométrique, l'intervalle le plus fréquent, et donc le plus souhaitable, étant au moins égal à 100% (3 chiffres significatifs) et au plus égal à 105% de la quantité stoechiométrique. Lorsque l'on utilise des systèmes présentant une forte
- 35

proportion d'acide libre (par exemple au moins 2/3 des fonctions isocyanates masquées, voir supra) on peut envisager d'augmenter le rapport entre isocyanate et fonction hydroxyle de 10 à 30 points (%) environ par rapport aux valeurs ci-dessus.

- 5 Les catalyseurs qui sont susceptibles d'être utilisés comme catalyseurs de la réaction de masquage, ne nuisent en aucune façon à la qualité des revêtements. Si l'on utilise des formulations favorisant un revêtement mat ou satiné, ils en accusent le caractère mat, notamment dans le cas des formulations dont le caractère mat est lié à des fonctions carboxyliques (voir notamment la
10 demande PCT WO 98/04608). Lorsque l'on utilise des formulations brillantes elles favorisent la réticulation.

- Ainsi, des bases organiques dont la fonction basique est portée par un atome d'azote ou de phosphore, l'azote étant préféré, peuvent être présentes dans la composition. Il est souhaitable que l'atome basique ne porte pas
15 d'hydrogène. La basicité est au moins égale à celle des noyaux pyridiniques (par exemple pyridine *stricto sensu*, picolines, quinoléine). les bases préférées sont les phosphines ou de préférence les amines tertiaires. Les amines tertiaires peuvent présenter depuis 3 jusqu'à environ 50 atomes de carbone par fonction basique (rappelons qu'il est plus pratique qu'il n'y en ait qu'une par molécule). Les
20 amines lourdes, surtout les grasses ont un effet favorable sur l'aspect lisse de surface peinte.

Les amines ont un effet également favorable sur les propriétés mécaniques, ce qui indique une catalyse de la réticulation en phase poudre.

- Il est, certes, préférable que les bases organiques soient, per se, peu
25 volatiles (Eb au moins égale à 80°C, avantageusement à 100°C, de préférence 200°C), mais, dans les conditions de réticulation de poudres, l'observation de la faible volatilité n'est pas très contraignante et est notamment aisément atteinte dès lors qu'il y a des fonctions acides libres dans le liant en quantité au moins égale à la quantité de base (exprimée en équivalents). Sinon on peut prévoir
30 d'utiliser des bases plus lourdes, c'est-à-dire dont la masse moléculaire est au moins égale à 100, avantageusement à 180, de préférence grasses, c'est-à-dire dont la masse moléculaire est supérieure à 250. Les bases organiques peuvent être pures ou en mélange. Les amines peuvent comporter d'autres fonctions et notamment les fonctions correspondant aux fonctions des acides aminés et des
35 fonctions éther cyclique comme la N-méthylmorpholine, ou non. Ces autres fonctions sont avantageusement sous une forme qui ne réagit pas avec les fonctions isocyanates.

La quantité d'amine peut être au moins égale à environ 1% (en équivalent), avantageusement à 2%, de préférence à 3% des fonctions isocyanates masquées dans la poudre. Les amines peuvent être utilisées seules ou en combinaison avec les autres composants des peintures poudre.

- 5 La poudre obtenue peut être appliquée avec un pistolet électrostatique ou par un lit fluide. L'application préférée de la présente invention est celle effectuée avec le pistolet électrostatique à charge et à effet Corona ou par frottement (triboélectrique).

- 10 Le substrat sur lequel la peinture est appliquée, principalement de l'acier, l'aluminium, peut ou non être préchauffé avant l'application. Une fois appliquée, la poudre est fondue et durcie au four pendant 10 minutes à 2 heures, à une température comprise entre 140 et 220°C selon que le système est ou non catalysé, en général pendant 10 à 30 mn, à une température variant de 180°C à 220°C.

- 15 Compte tenu de ce qui précède, l'homme de métier adaptera la cuisson en se rappelant que l'augmentation de la température de cuisson permet de diminuer la durée et réciproquement.

- 20 Les compositions et composantes isocyanates selon la présente invention peuvent être utilisées en poudre. Elles peuvent aussi l'être en voie dissoute. Elles présentent un intérêt particulier pour l'utilisation sous forme de suspension, surtout lorsque la teneur en isocyanate libre est faible (avantageusement rapport (en équivalent) isocyanate(s) libre(s)/isocyanate total au plus égal à 5%, de préférence à 2%).

- 25 Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Dans tous les exemples, HDT ou HMDT signifie hexaméthylène diisocyanate trimère connu sous le nom commercial de TOLONATE® HDT et IPDT signifie Isophorone diisocyanate trimère.

TEST A L'OCTANOL

- 30 **définitions**

Température de "libération" : c'est la température la plus faible à laquelle (ou de "déblocage") l'agent de masquage de l'isocyanate masqué est déplacé à hauteur de 9/10 (arrondi mathématique) par un monoalcool primaire (l'alcool primaire est en général l'octanol).

- Durée de vie au stockage : Pour s'assurer une bonne durée de vie au stockage, il est préférable de choisir des fonctions isocyanates masquées dont le test à l'octanol montre une "libération" à 80°C, avantageusement à 90°C, au plus égale à 90%.
- Avancement de la réaction : On considère que la réaction est complète si elle est réalisée à plus de 90%.

mode opératoire

Dans un tube, type SCHOTT, avec agitation magnétique, on charge environ 5 mmol en équivalent NCO masqué protégé à évaluer.

- 5 On ajoute 2,5 à 3 ml de dichloro-1,2 benzène (solvant), l'équivalent d'octanol-1 (5 mmol, soit 0,61 g, et éventuellement avec le catalyseur à tester avec le groupe masquant).

- 10 Le milieu réactionnel est ensuite porté à la température testée. On chauffe alors pendant 6 h à la température testée, de façon à débloquent et ainsi rendre réactives les fonctions isocyanates. La réaction terminée, le solvant est éliminé par distillation sous vide et le résidu est analysé en RMN, Masse et infra rouge.

A partir de ces données, on évalue le pourcentage de fonction isocyanate masquée condensée avec l'octanol-1.

- 15 Lorsque le point d'ébullition d'un des constituants est supérieur à la température que l'on désire tester on travaille alors à la pression autogène correspondante.

Exemple 1 de synthèse d'HDT masqué par un mélange (80/20 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et d'acide parahydroxy-benzoïque

- 20 Dans un réacteur thermostaté de 500 ml, équipé d'une agitation mécanique, on introduit 136,2 g de produit TOLONATE® HDT dont la teneur en fonctions isocyanates (NCO) est de 0,521 mole pour 100 g de HDT. On ajoute successivement 86,4 g de parahydroxybenzoate de méthyle et 19,6 g d'acide parahydrobenzoïque. La température du milieu réactionnel portée à 86°C et 3,7 g de triéthylamine sont alors ajoutés. La température du milieu réactionnel est alors portée à 100°C. Après 2 h45 à 100°C, le milieu réactionnel est refroidi puis broyé
- 25 pour donner une poudre. Le taux de fonctions isocyanates libres est de 1,05% et la Tg du produit est de l'ordre de 30°C.

Exemple 2 de synthèse d'HDT masqué par un mélange (65/35 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et d'acide parahydroxybenzoïque

- 30 Dans un réacteur thermostaté de 500 ml, équipé d'une agitation mécanique, on introduit 200 g de produit TOLONATE® HDT dont la teneur en fonctions

isocyanates (NCO) est de 0,521 mole pour 100 g de HDT. On ajoute successivement 113,3 g de parahydroxybenzoate de méthyle et 50,4 g d'acide parahydrobenzoïque. La température du milieu réactionnel est portée à 26°C et 3 g de triéthylamine sont alors ajoutés. La température du milieu réactionnel est alors portée à 93°C. Après 30 mn à 93°C, la température du milieu réactionnel est portée à 130°C. La masse fondue est soutirée, refroidie puis broyée pour donner 344 g de poudre. Le taux de fonctions isocyanates libres rapporté à l'HDT est de 1,3% et la Tg du produit est de l'ordre de 32°C. L'analyse infrarouge en pastille KBr indique la présence des bandes de la fonction acide à 2500 cm⁻¹, une très faible teneur, voire une absence de bandes correspondant aux fonctions acides (1650 cm⁻¹ et 1550 cm⁻¹) et la présence des fonctions carbamates.

La teneur en fonctions isocyanates potentielles est de 12,03%.

Exemple 3 de synthèse d'HDT masqué par un mélange (50/50 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et d'acide parahydroxybenzoïque

On applique la même méthode que décrite dans l'exemple 2. On récupère ainsi 342 g de poudre blanche.

Le taux de NCO libres exprimé en HDT non masqué est de 0,7%, soit 0,175% en poids de fonctions NCO résiduels. La Tg du produit est de 35°C environ.

La teneur en NCO potentiels est de 11,95%.

L'analyse infrarouge présente les bandes caractéristiques du produit attendu.

Exemple 4 de synthèse d'un mélange de (85/15% en poids) de (HDT/IPDT) masqué par un mélange (65/35 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et d'acide parahydroxybenzoïque

On utilise le même mode opératoire que l'exemple 2 à la différence que le mélange des deux polyisocyanates HDT et IPDT (119 g et 21 g) est introduit en lieu et place de l'HDT, que les quantités en agent masquant sont ajustées et que le soutirage se fait à 160°C. Après soutirage et refroidissement, le produit est broyé.

La Tg du produit est de l'ordre de 35°C et le taux de fonctions isocyanates libres est de 0,2% en poids soit 0,82 % en HDT non masqué.

Le spectre infra rouge possède les bandes caractéristiques au produit attendu.

Exemple 5 de synthèse d'HDT masqué par un mélange (94/6 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et de sel de calcium de l'acide parahydrobenzoïque

Dans un réacteur thermostaté de 500 ml, équipé d'une agitation mécanique, on introduit 141,25 g de produit TOLONATE® HDT dont la teneur en NCO est de 0,521 mole pour 100 g de HDT. On ajoute successivement 111,9 g de para-hydroxybenzoate de méthyle, 6,07 g d'acide parahydroxybenzoïque et 4,4 g de carbonate de calcium. La température du milieu réactionnel est portée à 120°C et maintenue pendant 45 mn. Le mélange réactionnel est refroidi à 80°C et 1,3 g de triéthylamine sont alors ajoutés. La température du milieu réactionnel est alors portée à 95°C. Le milieu réactionnel est soutiré et broyé à température ambiante pour donner une poudre. Le taux de NCO libres est de 0,69% et la Tg du produit est de l'ordre de 26°C.

Exemple 6 à 19 de synthèse d'HDT masqué par un mélange de deux agents masquants dont un porte une fonction carboxylique

Le mode opératoire est mutatis mutandis (agents masquants et pourcentage de ceux-ci) celui de l'exemple 2 lorsque l'isocyanate est de l'HDT uniquement et celui de l'exemple 3 lorsque l'isocyanate est un mélange HDT/IPDT.

Exemples comparatif	Nature et pourcentage en masse des polyisocyanates		Agents de masquage en % molaire par rapport aux fonctions NCO		Tg en °C
	polyisocyanate 1	polyisocyanate	Agent 1	Agent 2	
	HDT/100		Triazole/100		< 0
7	HDT/100		Triazole/90	Acide p Hydroxybenzoïque/10	19
8	HDT/100		Triazole/80	Acide p Hydroxybenzoïque/20	27
9	HDT/100		Triazole/70	Acide p Hydroxybenzoïque/30	29
10	HDT/100		Triazole/60	Acide p Hydroxybenzoïque/40	30
11	HDT/100		Triazole/50	Acide p Hydroxybenzoïque/50	38
12	HDT/85	IPDT/15	Triazole/85	Acide p Hydroxybenzoïque/15	23
13	HDT/85	IPDT/15	Triazole/70	Acide p Hydroxybenzoïque/30	34
14	HDT/70	IPDT/30	Triazole/85	Acide p Hydroxybenzoïque/15	38
15	HDT/70	IPDT/30	Triazole/70	Acide p Hydroxybenzoïque/30	35
16	HDT/100		Triazole/90	Acide para aminobenzoïque /10	15-20
17	HDT/100		Triazole/80	Acide para aminobenzoïque /20	26
18	HDT/100		Triazole/90	Sel N (sel Nylon) */10	15-20
19	HDT/100		Triazole/65	Acide 6 Amino caproïque/35	23

* le sel Nylon est le sel formé de l'addition de l'hexaméthylène diamine à l'acide adipique (mole / mole)

Exemple 20 - essais qualitatifs

- Les synthèses ont été réalisées (selon le mode opératoire 2) pour les couples suivants qui présentent une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) par rapport au composé ne présentant pas de masquage par l'agent porteur de la fonction carboxylique.
- 5

isocyanate utilisé	agent masquant	porteur de fonction carboxylique non carbonée
HDT/100	p Hydroxy benzoate de méthyle/85	Acide parahydroxy phénylacétique/15
HDT/100	p Hydroxy benzoate de méthyle/85	Acide cholestérique/15
HDT/100	p Hydroxy benzoate de méthyle/85	Acide Hydroxy phtalique/15
HDT/100	p Hydroxy benzoate de méthyle/85	Acide para Hydroxy benzamide/15

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition isocyanate au moins partiellement masquée, caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins une fonction carboxylique non carbonée et est masquée par au moins un agent de masquage.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que Ladite fonction carboxylique est entée sur la composition par réaction d'un précurseur de ladite composition d'un agent porteur de fonction carboxylique et d'une fonction réagissant avec une fonction isocyanate libre.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que ledit agent porteur de fonction carboxylique et d'une fonction réagissant avec une fonction isocyanate libre est un agent masquant porteur d'un fonction carboxylique.
- 20 4. Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ladite composition est une composition masquée par au moins deux agents de masquage dont au moins un présente une fonction carboxylique non carbonée.
- 25 5. Composition selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le rapport (en équivalent) entre les fonctions carboxyliques d'une part, et les fonctions isocyanates (masquées, libres et ayant réagi avec l'éventuel agent porteur de fonctions carboxyliques) d'autre part, est au moins égal à 5%, avantageusement 10%, de préférence 20%.
- 30 6. Composition selon les revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le rapport (en équivalent) entre les fonctions carboxyliques d'une part, et les fonctions isocyanates (masquées, libres et ayant réagi avec l'éventuel agent porteur de fonctions carboxyliques) d'autre part, est au plus égal à environ 9/10, avantageusement à environ 4/5, de préférence à 2/3, plus préférentiellement un tiers.
- 35 7. Composition selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que lorsque les fonctions carboxyliques sont portées par des agents qui ne se libèrent pas dans les conditions de cuisson pour préserver le pouvoir

réticulant, il est souhaitable que la quantité d'acide portée par des agents qui ne se libère pas soit au plus de 1/2, avantageusement 1/3 de la totalité des fonctions isocyanates (libres, masquées, liées à un agent masquant non libérable).

5

8. Composition selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que ladite fonction carboxylique non carbonée est choisie parmi les acides et leurs sels.

10

9. Composition selon les revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que ladite fonction carboxylique non carbonée est une fonction acide (-COOH).

15

10. Composition selon les revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présentant une fonction carboxylique représente en équivalent au moins 10% de l'ensemble des agents masquants.

20

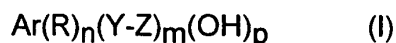
11. Composition selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présentant une fonction carboxylique représente en équivalent au moins 20% de l'ensemble des agents masquants.

25

12. Composition selon les revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présentant une fonction carboxylique présente au plus par agent masquant 4, avantageusement 2 groupements méthyle ou méthylène libre en rotation.

30

13. Composition selon les revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que ledit agent masquant à fonction carboxylique répond à la formule :



où Ar est un reste aromatique sur lequel est greffé n substituants R, m fonctions polaires Z choisies parmi la fonction acide carboxylique et ses sels, et p fonctions hydroxyles ; les valeurs de n, m et p sont telles que la somme $n + m + p$ soit au plus égale au nombre de sommets substituables, avantageusement p est au plus égal à 2, de préférence il est égal à 1.

35

14. Composition selon les revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que ladite fonction carboxylique est liée directement à un noyau aromatique.

15. Composition selon les revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que l'agent masquant non porteur de fonction carboxylique est choisi parmi les agents masquants en eux-mêmes connus.
- 5 16. Composition selon les revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que l'agent masquant non porteur de fonction carboxylique est choisi parmi les oximes, les lactames, les pyrazoles, les triazoles.
- 10 17. Composition selon les revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate est formée d'oligo-condensat ou d'oligomère présentant au moins une fonction isocyanate aliphatique masquée.
- 15 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que ladite fonction aliphatique masquée est reliée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de type sp^3 portant avantageusement un atome d'hydrogène, de préférence deux.
- 20 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que ladite fonction aliphatique qui n'est ni secondaire ou tertiaire, ni néopentylique.
- 25 20. Composition selon les revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate est issue d'un masquage au moins partiel d'un mélange obtenu par oligomérisation ou oligocondensation à partir de plusieurs monomères dont l'un au moins présente au moins une, avantageusement deux fonction(s) aliphatique(s) qui n'est ni secondaire ou tertiaire, ni néopentylique.
- 30 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le(s) motif(s) provenant de(s) monomère(s) qui présente(ent) au moins une, avantageusement deux fonction(s) aliphatique(s) qui ne sont ni secondaires ou tertiaires, ni néopentyliques portent au moins 1/3 avantageusement 1/2, de préférence 2/3 des fonctions isocyanates masquées.
- 35 22. Composition selon les revendications 1 à 21, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate est issue d'un masquage au moins partiel d'un mélange obtenu par oligomérisation ou oligocondensation à partir de plusieurs monomères dont l'un au moins présente un enchaînement polyméthylène, le(s) motif(s) provenant de(s) monomère(s) qui présente(ent)

au moins un enchaînement polyméthylène portant au moins 1/3, avantageusement 1/2, de préférence 2/3 des fonctions isocyanates masquées.

- 5 23. Composition selon les revendications 1 à 22, caractérisée par le fait que l'agent masquant non porteur de fonction carboxylique est choisi parmi les triazoles.
- 10 24. Composition selon les revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre une base organique, avantageusement une amine tertiaire.
- 15 25. Utilisation dans une formulation de peinture poudre de la composition selon les revendications 1 à 24.
- 26 26. Revêtement caractérisé par le fait qu'il est susceptible d'être obtenu selon la revendication 25.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No
PCT/FR 98/01682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G18/80		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 056 167 A (HOECHST) 21 July 1982 see page 8, line 25 - page 9, line 40; claims 1-4 ---	1-3
X	DATABASE WPI Week 8732 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 224199 XP002079731 "polyester composite sheet " A see abstract & JP 62 148261 A (MITSUBISHI KASEI VINYL) 2 July 1987 --- -/---	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
° Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">6 October 1998</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">19/10/1998</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <div style="text-align: center;">Bourgonje, A</div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/FR 98/01682	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 680 984 A (RHONE-POULENC) 8 November 1995 cited in the application see page 3, line 3 - page 4, line 29; claims ---	1
A	FR 2 266 725 A (NIPPON ESTER) 31 October 1975 see page 1, line 32 - page 2, line 24 see page 7, line 14 - page 9, line 4; claims 1,6 ---	1
A	US 3 317 463 A (SCHONFELD ET AL) 2 May 1967 see column 1, line 15 - column 3, line 52; claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR 98/01682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 56167 A	21-07-1982	AU 7922082 A	15-07-1982
		CA 1200345 A	04-02-1986
		DK 3382 A	09-07-1982
		JP 1368721 C	11-03-1987
		JP 57145163 A	08-09-1982
		JP 61033869 B	05-08-1986
		PT 74253 B	26-10-1983
		US 4480008 A	30-10-1984
		ZA 8200077 A	29-12-1982
EP 680984 A	08-11-1995	FR 2719594 A	10-11-1995
		AU 1777195 A	09-11-1995
		BR 9501914 A	27-02-1996
		CA 2148530 A	05-11-1995
		JP 8053531 A	27-02-1996
FR 2266725 A	31-10-1975	JP 1198665 C	21-03-1984
		JP 50130819 A	16-10-1975
		JP 58030346 B	28-06-1983
		CH 606254 A	30-11-1978
		DE 2514816 A	16-10-1975
		GB 1467611 A	16-03-1977
		NL 7504029 A	07-10-1975
		US 3991034 A	09-11-1976
US 3317463 A	02-05-1967	NONE	



1

2

6

7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 98/01682

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G18/80

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 056 167 A (HOECHST) 21 juillet 1982 voir page 8, ligne 25 - page 9, ligne 40; revendications 1-4	1-3
X	--- DATABASE WPI Week 8732 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 224199 XP002079731 "polyester composite sheet" A voir abrégé & JP 62 148261 A (MITSUBISHI KASEI VINYL) 2 juillet 1987 --- -/--	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 octobre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/10/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bourgonje, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demander internationale No

PCT/FR 98/01682

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 680 984 A (RHONE-POULENC) 8 novembre 1995 cité dans la demande voir page 3, ligne 3 - page 4, ligne 29; revendications ----	1
A	FR 2 266 725 A (NIPPON ESTER) 31 octobre 1975 voir page 1, ligne 32 - page 2, ligne 24 voir page 7, ligne 14 - page 9, ligne 4; revendications 1,6 ----	1
A	US 3 317 463 A (SCHONFELD ET AL) 2 mai 1967 voir colonne 1, ligne 15 - colonne 3, ligne 52; revendication 1 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 98/01682

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 56167 A	21-07-1982	AU 7922082 A	15-07-1982
		CA 1200345 A	04-02-1986
		DK 3382 A	09-07-1982
		JP 1368721 C	11-03-1987
		JP 57145163 A	08-09-1982
		JP 61033869 B	05-08-1986
		PT 74253 B	26-10-1983
		US 4480008 A	30-10-1984
		ZA 8200077 A	29-12-1982
EP 680984 A	08-11-1995	FR 2719594 A	10-11-1995
		AU 1777195 A	09-11-1995
		BR 9501914 A	27-02-1996
		CA 2148530 A	05-11-1995
		JP 8053531 A	27-02-1996
FR 2266725 A	31-10-1975	JP 1198665 C	21-03-1984
		JP 50130819 A	16-10-1975
		JP 58030346 B	28-06-1983
		CH 606254 A	30-11-1978
		DE 2514816 A	16-10-1975
		GB 1467611 A	16-03-1977
		NL 7504029 A	07-10-1975
		US 3991034 A	09-11-1976
US 3317463 A	02-05-1967	AUCUN	



1
2
3

4
5
6